

PATENT COOPERATION TREATY

69914984/

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 23 October 2000 (23.10.00)	in its capacity as elected Office
International application No. PCT/EP00/01667	Applicant's or agent's file reference STA155-WO
International filing date (day/month/year) 28 February 2000 (28.02.00)	Priority date (day/month/year) 10 March 1999 (10.03.99)
Applicant STOLLER, Viktor et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

31 August 2000 (31.08.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Céline Faust Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

Date of mailing (day/month/year) 28 November 2001 (28.11.01)	From the INTERNATIONAL BUREAU To: DROPE, Rüdiger Bayer Aktiengesellschaft D-51368 Leverkusen ALLEMAGNE
Applicant's or agent's file reference STA155-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP00/01667	International filing date (day/month/year) 28 February 2000 (28.02.00)

1. The following indications appeared on record concerning: <input checked="" type="checkbox"/> the applicant <input type="checkbox"/> the inventor <input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative				
Name and Address H.C. STARCK GMBH & CO. KG Im Schlecke 78-91 D-38642 Goslar Germany		State of Nationality DE	State of Residence DE	
		Telephone No.		
		Facsimile No.		
		Teleprinter No.		

RECEIVED
FEB 15 2002
TC 1700

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: <input type="checkbox"/> the person <input checked="" type="checkbox"/> the name <input type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence				
Name and Address H.C. STARCK GMBH Im Schlecke 78-91 D-38642 Goslar Germany		State of Nationality DE	State of Residence DE	
		Telephone No.		
		Facsimile No.		
		Teleprinter No.		

3. Further observations, if necessary:				
--	--	--	--	--

4. A copy of this notification has been sent to: <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the designated Offices concerned <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority <input type="checkbox"/> other:				
--	--	--	--	--

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Elisabeth KÖNIG Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation
09/914 984

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference STA155-WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/01667	International filing date (day/month/year) 28 February 2000 (28.02.00)	Priority date (day/month/year) 10 March 1999 (10.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 4/32, 4/52		
Applicant H.C. STARCK GMBH & CO. KG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.
<input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

RECEIVED
MAR 11 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 31 August 2000 (31.08.00)	Date of completion of this report 16 February 2001 (16.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/01667

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

the international application as originally filed.

the description, pages 1-12, as originally filed,

pages _____, filed with the demand,

pages _____, filed with the letter of _____

pages _____, filed with the letter of _____

the claims, Nos. 1-21, as originally filed,

Nos. _____, as amended under Article 19,

Nos. _____, filed with the demand,

Nos. _____, filed with the letter of _____

Nos. _____, filed with the letter of _____

the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,

sheets/fig _____, filed with the demand,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____

sheets/fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages _____

the claims, Nos. _____

the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	YES
	Claims	<u>1-4, 6, 7, 9-14, 18, 19, 21</u> NO
Inventive step (IS)	Claims	YES
	Claims	<u>5, 8, 15-17</u> NO
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-21</u> YES
	Claims	NO

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following documents:

D1: DATABASE CHEMABS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; WATADA, SHOJI ET AL: 'Nickel hydroxide cathode active mass having cobalt compound coatings for alkaline storage batteries, their preparation, and same battery cathodes' retrieved from STN Database accession no. 128: 156625 CA & JP-A-10 021 901 (YUASA BATTERY CO. LTD., JAPAN; TANAKA KAGAKU KENKYUSHO K.K.) 23 January 1998 (1998-01-23)

D2: EP-A-0 853 346 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 15 July 1998 (1998-07-15)

D3: GB-A-2 060 241 (LUCAS INDUSTRIES LTD) 29 April 1981 (1981-04-29)

D4: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 1997, No. 08, 29 August 1997 (1997-08-29) & JP-A-09 102 307 (TOSHIBA BATTERY CO LTD), 15 April 1997 (1997-04-15).

2. The subjects of Claims 1 to 4, 6, 7 and 21 do not differ from the nickel hydroxide disclosed in document D1 (see abstract) and containing an oxidation-stable cobalt hydroxide coating, or the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

use thereof as electrode material.

3. The subjects of Claims 1 to 4, 6, 7, 9 to 14, 18, 19 and 21 do not differ from the nickel hydroxide disclosed in document D2 (see page 3, lines 1-43 and the claims) and containing an oxidation-stable cobalt hydroxide coating, or the use thereof as electrode material.
4. The subjects of Claims 1 to 4, 6, 7 and 21 do not differ from the method disclosed in document D3 (see page 2, line 55 to page 3, line 7 and the claims) for producing nickel hydroxide containing an oxidation-stable cobalt hydroxide coating, the nickel hydroxide resulting therefrom, or the use thereof as electrode material.
5. The subjects of Claims 1 to 3, 6, 7 and 21 do not differ from the nickel hydroxide disclosed in document D4 (see abstract) and containing an oxidation-stable cobalt hydroxide coating, or the use thereof as electrode material.
6. The features of dependent Claims 5, 8 and 15 to 17 fall under that which a person skilled in the art routinely does on the basis of familiar considerations, especially as the advantages thus achieved are readily foreseeable.

Consequently, the features of Claims 5, 8, 15 to 17 and 20 would also appear not to involve an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. Claims 1 to 3 were drafted as separate, independent claims. However, they actually appear to relate to one and the same subject matter and clearly differ only in that they give different definitions of the subject matter for which protection is sought. The claims are therefore not concise. Furthermore, the claims as a whole lack clarity, since the large number of independent claims makes it difficult, if not impossible, to determine the subject matter for which protection is sought and therefore makes it unreasonably difficult for third parties to determine the scope of protection.

For this reason Claims 1 to 3 do not meet the requirements of PCT Article 6.

To overcome this objection it appears necessary to submit an amended set of claims defining the subjects of Claims 1 to 3 in a single independent product claim, it being possible to add dependent claims to cover the optional features (PCT Rule 6.4).

2. Claims 11 to 13 contain the term "the stabilisation treatment" with no correct back reference. Said claims are therefore unclear.
3. Although the wording of Claims 10 and 13 is different, both lay claim to the carbonatisation of the nickel hydroxide coated with cobalt hydroxide.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

For this reason Claims 10 and 13 do not meet the requirements of PCT Article 6.

4. Claims 1 and 2 do not meet the requirements of PCT Article 6, since the subjects for which protection is sought are not clearly defined. The claims attempt to define the subject matter by the result to be achieved; thus only the problem to be solved is defined.

In order to overcome this defect, it appears necessary to include the technical features needed to achieve this result in the claims.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 20 FEB 2001

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

PCT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts STA155-WO Dp	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/01667	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 28/02/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 10/03/1999	
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK H01M4/32			
Annehmer H.C. STARCK GMBH & CO. KG			
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>			
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung 			

Datum der Einreichung des Antrags 31/08/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 16.02.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Kiliaan, S Tel. Nr. +49 89 2399 8446



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/01667

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):
Beschreibung, Seiten:

1-12 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-21 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/1 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

THIS PAGE BLANK (USF 100)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/01667

Beschreibung, Seiten:
 Ansprüche, Nr.:
 Zeichnungen, Blatt:

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche Nein: Ansprüche	1-4,6,7,9-14,18,19,21
Erforderliche Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche Nein: Ansprüche	5,8,15-17
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche Nein: Ansprüche	1-21

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1= DATABASE CHEMABS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; WATADA, SHOJI ET AL: 'Nickel hydroxide cathode active mass having cobalt compound coatings for alkaline storage batteries, their preparation, and same battery cathodes' retrieved from STN Database accession no. 128:156625 CA -& JP 10 021901 A (YUASA BATTERY CO., LTD., JAPAN; TANAKA KAGAKU KENKYUSHO K. K.) 23. Januar 1998 (1998-01-23);
D2= EP-A-0 853 346 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 15. Juli 1998 (1998-07-15);
D3= GB-A-2 060 241 (LUCAS INDUSTRIES LTD) 29. April 1981 (1981-04-29)
D4= PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 08, 29. August 1997 (1997-08-29) -& JP 09 102307 A (TOSHIBA BATTERY CO LTD), 15. April 1997 (1997-04-15).

2. Die Gegenstände der Ansprüche 1 bis 4, 6, 7 und 21 unterscheiden sich nicht von dem in Dokument D1 (vgl. Zusammenfassung) offenbarten Nickelhydroxid, enthaltend eine oxidationsstabile Kobalthydroxidbeschichtung, oder dessen Verwendung als Elektrodenmaterial.
3. Die Gegenstände der Ansprüche 1 bis 4, 6, 7, 9 bis 14, 18, 19 und 21 unterscheiden sich nicht von dem in Dokument D2 (vgl. Seite 3, Zeilen 1 bis 43 und die Ansprüche) offenbarten Nickelhydroxid, enthaltend eine oxidationsstabile Kobalthydroxidbeschichtung, oder dessen Verwendung als Elektrodenmaterial.
4. Die Gegenstände der Ansprüche 1 bis 4, 6, 7 und 21 unterscheiden sich nicht von dem in Dokument D3 (vgl. Seite 2, Zeile 55 bis Seite 3, Zeile 7 und die Ansprüche) offenbarten Verfahren zur Herstellung von Nickelhydroxid enthaltend eine oxidationsstabile Kobalthydroxidbeschichtung, das daraus entstandene

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Nickelhydroxid oder dessen Verwendung als Elektrodenmaterial.

5. Die Gegenstände der Ansprüche 1 bis 3, 6, 7 und 21 unterscheiden sich nicht von dem in Dokument D4 (vgl. Zusammenfassung) offenbarten Nickelhydroxid enthaltend eine oxidationsstabile Kobalthydroxidbeschichtung, oder dessen Verwendung als Elektrodenmaterial.
6. Die Merkmale der abhängigen Ansprüche 5, 8 und 15 bis 17 liegen im Rahmen dessen, was ein Fachmann aufgrund der ihm geläufigen Überlegungen zu tun pflegt, zumal die damit erreichten Vorteile ohne weiteres im voraus zu übersehen sind.
Folglich dürfte auch den Merkmalen der Ansprüche 5, 8, 15 bis 17 und 20 keine erfinderische Tätigkeit zugrunde liegen.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1. Die Ansprüche 1 bis 3 wurden zwar als getrennte, unabhängige Ansprüche abgefaßt, sie scheinen sich aber tatsächlich auf ein und denselben Gegenstand zu beziehen und unterscheiden sich voneinander offensichtlich nur durch voneinander abweichende Definitionen des Gegenstandes, für den Schutz begehrt wird. Somit sind die Ansprüche nicht knapp gefaßt.
Ferner mangelt es den Ansprüchen insgesamt an Klarheit, da es aufgrund der Vielzahl unabhängiger Ansprüche schwierig, wenn nicht unmöglich ist, den Gegenstand des Schutzbegehrens zu ermitteln, und damit Dritten die Feststellung des Schutzmfangs in unzumutbarer Weise erschwert wird.

Aus diesem Grund erfüllen die Ansprüche 1 bis 3 nicht die Erfordernisse des Artikels 6 PCT.

Um diesen Einwand auszuräumen, scheint es zweckmäßig, einen geänderten Satz Ansprüche einzureichen, in dem die Gegenstände der Ansprüche 1 bis 3 in einem einzigen unabhängigen Produktanspruch definiert wird, wobei noch abhängige Ansprüche hinzukommen können, die die fakultativen Merkmale abdecken (Regel 6.4 PCT).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2. In den Ansprüchen 11 bis 13 wird der Begriff "die Stabilisierungsbehandlung" ohne richtigen Rückbezug eingeführt. Deswegen entsteht eine Unklarheit.
3. Obwohl der Wortlaut der Ansprüche 10 und 13 unterschiedlich sind, beanspruchen beide die Carbonatisierung des mit Kobalthydroxid beschichteten Nickelhydroxids.

Aus diesem Grund erfüllen die Ansprüche 10 und 13 nicht die Erfordernisse des Artikels 6 PCT.

4. Die Ansprüche 1 und 2 entsprechen nicht den Erfordernissen des Artikels 6 PCT, weil die Gegenstände des Schutzbegehrens nicht klar definiert sind. In den Ansprüchen wird versucht, den Gegenstand durch das zu erreichende Ergebnis zu definieren; damit wird aber lediglich die zu lösende Aufgabe angegeben. Zur Beseitigung dieses Mangels erscheint es erforderlich, die für die Erzielung dieses Ergebnisses notwendigen technischen Merkmale in die Ansprüche aufzunehmen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts STA155-W0	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/01667	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 28/02/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 10/03/1999
Anmelder H.C. STARCK GMBH & CO. KG		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

wie vom Anmelder vorgeschlagen

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USP)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/01667

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M4/32 H01M4/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M C01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; WATADA, SHOJI ET AL: "Nickel hydroxide cathode active mass having cobalt compound coatings for alkaline storage batteries, their preparation, and same battery cathodes" retrieved from STN Database accession no. 128:156625 CA XP002145313 Zusammenfassung -& JP 10 021901 A (YUASA BATTERY CO., LTD., JAPAN; TANAKA KAGAKU KENKYUSHO K. K.) 23. Januar 1998 (1998-01-23)</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1-4, 6, 7, 21

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
--	--

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18. August 2000

31/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Riba Vilanova, M

THIS PAGE BLANK (USPTL)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT 00/01667

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 853 346 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 15. Juli 1998 (1998-07-15) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 43 Ansprüche ----	1-4,6,7, 21
X	GB 2 060 241 A (LUCAS INDUSTRIES LTD) 29. April 1981 (1981-04-29) Seite 2, Zeile 55 -Seite 3, Zeile 7 Ansprüche ----	1-4,6,7, 9-14,18, 19,21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 08, 29. August 1997 (1997-08-29) -& JP 09 102307 A (TOSHIBA BATTERY CO LTD), 15. April 1997 (1997-04-15) Zusammenfassung ----	1-3,6,7, 21
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HIRUMA, MASAYOSHI ET AL: "Electrode, alkaline secondary battery with high storage stability, and manufacture of the alkaline secondary battery" retrieved from STN Database accession no. 131:33893 CA XP002145314 Zusammenfassung -& JP 11 162469 A (TOSHIBA BATTERY CO., LTD., JAPAN) 18. Juni 1999 (1999-06-18) ----	
A	DE 196 19 235 A (STARCK H C GMBH CO KG) 28. November 1996 (1996-11-28) Seite 4, Zeile 56 - Zeile 62 Ansprüche ----	1-21
A	US 5 523 182 A (CORRIGAN DENNIS A ET AL) 4. Juni 1996 (1996-06-04) Ansprüche -----	1-6,21

HIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWORLD ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation :		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/52988
Nicht klassifiziert			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01667		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 2000 (28.02.00)		Veröffentlicht	
(30) Prioritätsdaten: 199 10 461.1 10. März 1999 (10.03.99) DE		Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): H.C. STARCK GMBH & CO. KG [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, D-38642 Goslar (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): STOLLER, Viktor [DE/DE]; Am Wildpark 17, D-38667 Bad Harzburg (DE). ERB, Michael [DE/DE]; Gittertor 55, D-38259 Salzgitter (DE). OLBRICH, Armin [DE/DE]; Alte Dorfstrasse 20, D-38723 Seesen (DE). MEESE-MARKTSCHEFFEL, Julianne [DE/DE]; Nussanger 8, D-38640 Goslar (DE).			
(74) Anwalt: DROPE, Rüdiger; Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).			

(54) Title: NICKEL HYDROXIDE COATED WITH COBALTOUS HYDROXIDE

(54) Bezeichnung: MIT KOBALTHYDROXID BESCHICHTETES NICKELHYDROXID

(57) Abstract

The invention relates to a nickel hydroxide that is coated with an oxidation-stable cobaltous hydroxide coating for use in rechargeable batteries. The oxidation stability is brought about by doping the surface of the cobaltous hydroxide layer with anions of weak inorganic oxo-acids.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein mit einer oxidationsstabilen Kobalthydroxidbeschichtung versehenes Nickelhydroxid für wieder aufladbare Batterien beschrieben. Die Oxidationsstabilität wird durch oberflächliche Belegung der Kobalthydroxidschicht mit Anionen schwacher anorganischer Sauerstoffsäuren erzielt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Mit Kobalthydroxid beschichtetes Nickelhydroxid

Die vorliegende Erfindung betrifft ein oxidationsstables, mit Kobalthydroxid beschichtetes Nickelhydroxid sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung, insbesondere für den Einsatz als positive Aktivmasse in wiederaufladbaren alkalischen Batterien.

Obwohl Nickelhydroxid aufgrund seiner Speicherkapazität von 1 bis (bei entsprechender Defektstruktur) theoretisch maximal 1,67 Elektronen pro Ni hervorragend für die Speicherung elektrischer Energie geeignet ist, weist dieses eine Reihe von unerwünschten Eigenschaften auf, wie geringe elektrische Leitfähigkeit, geringe Zyklenstabilität, geringe Ladefähigkeit bei hohen Temperaturen sowie die Neigung zur Quellung aufgrund der spontanen Ausbildung unterschiedlicher Kristallphasen mit unterschiedlichen Gitterabständen.

Bereits in einem sehr frühen Stadium der Entwicklung von Nickelhydroxid-Batterien war erkannt worden, daß die Eigenschaften der Batterien durch den Einsatz von mit Kobalt(II)hydroxid beschichtetem Nickelhydroxid verbessert werden können (siehe US-A 3 066 178). Allerdings hat sich der technische Einsatz von mit Kobalthydroxid beschichtetem Nickelhydroxid aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des Kobalt(II)-hydroxids zwischenzeitlich nicht durchgesetzt. Vielmehr ist man den Weg gegangen, bei der Herstellung der Batterie unbeschichtetes Nickelhydroxid unter Zugabe von Co-Metallpulver oder Kobaltverbindungen wie Co(II)O oder Co(OH)₂, einzusetzen, wobei sich unter Auflösung der Kobaltverbindung im Elektrolyten bei längerem Stehen (typischerweise 1 bis 3 Tage) über intermediäre Kobalt(II)hydroxokomplexe eine zwischen den Nickelhydroxidteilchen vernetzte Kobalthydroxidbeschichtung auf dem Nickelhydroxid ausbildet, die anschließend bei der ersten elektrischen Aufladung der Batterie in das eigentlich leitfähige, aber elektrochemisch inaktive Kobaltoxyhydroxid-Netzwerk umgewandelt wird. Eine zusammenfassende Darstellung der dabei bedeutsamen Mechanismen findet sich in dem Beitrag von Oshitani auf dem 3rd Symposium for Sectional New-Battery Study

Group in Battery Technology Committee of the Electrochemical Society, December 11, 1986, mit dem Titel "Development of high-capacity nickel-cadmium battery using sintered metal fiber as substrate". Die dort dargestellten Vorstellungen bezüglich Kobaltverbindungen gelten auch für andere Substrate und Kathodenmaterialien.

5

Bei der Verwendung von Nickelhydroxiden, die gemäß dem Stand der Technik mit einer nicht gegenüber Luftsauerstoff oxidationsstabilen Kobalt(II)hydroxid-Schicht umhüllt sind, bildet sich im Verlauf von der Herstellung über die Lagerung bis zum eigentlichen Einsatz in der Batterie hin auf der Oberfläche der beschichteten Nickelhydroxid-Partikel eine passivierende Kobalt(II)-enthaltende Schicht, die nicht nur die Löslichkeit der Kobaltspezies zu den intermediär zu bildenden Kobalts-hydroxokomplexen behindert (Verringerung der Kontaktobерfläche durch nicht ausreichende Verschweißung), sondern zusätzlich eine schlechte elektrische Leitfähigkeit aufweist. Dies führt dann zwangsläufig dazu, daß große Teile der aktiven Nickelmasse elektrisch nicht zugänglich sind und als quasi totes Material nicht mehr zur Kapazität der Batterie beitragen können.

10

Es wurde auch bereits vorgeschlagen (Japanisches Patent 25 89 123), die leitfähige, elektrochemisch inaktive Kobaltoxyhydroxid-Schicht dadurch zu erzeugen, daß auf die Nickelhydroxid-Teilchen eine Kobalthydroxid-Schicht aufgefällt wird und die Schicht anschließend in alkalischer Lösung bei höherer Temperatur mittels Sauerstoff oxidiert wird. Zwar ist derartiges, mit Kobaltoxyhydroxid beschichtetes Nickelhydroxid oxidationsstabil; nachteilig ist allerdings die Tatsache, daß, obwohl das einzelne Teilchen in seiner äußeren Hülle eine gute leitfähige Schicht aufweist, die Ausbildung eines dreidimensionalen leitfähigen Netzwerkes zwischen den einzelnen Teilchen (Erhöhung der Kontaktobерfläche durch „Verschweißung“) nur durch weiteren Zusatz von im alkalischen Elektrolyten ausreichend löslichen Kobaltverbindungen erreicht werden kann. Verzichtet man auf diesen Zusatz, so bestehen zwischen den einzelnen Teilchen nur lose Punktkontakte, und aufgrund des auftretenden Übergangswiderstandes zwischen den einzelnen Teilchen ist der Gesamtwiderstand der Elektrode erhöht.

15

20

25

30

Dagegen bleibt eine Kobalt(II)hydroxidbeschichtung im alkalischen Elektrolyten soweit löslich, daß durch dynamische Löse- und Anlagerungsvorgänge eine Vernetzung stattfindet, so daß zwischen den Teilchen Leitfähigkeitsbrücken nach 5 Umwandlung zum Kobaltoxyhydroxid während des Initialisierungs-Ladezyklus erzeugt werden. Die beschichteten Einzelteilchen sind an den Berührungs punkten der Co(OH)_2 bzw. CoOOH -Beschichtung elektrisch leitfähig "verschweißt". Bedingung hierfür ist aber die Bereitstellung eines Nickelhydroxids mit oxidationsstabilen Kobalt(II)hydroxid-Beschichtung.

10

Demgemäß wurde auch bereits vorgeschlagen, Kobalt(II)-hydroxid (als Leitzusatz zu Nickelhydroxid) bzw. mit Kobalt(II)hydroxid beschichtetes Nickelhydroxid mit Antioxidantien wie D-Glucose (EP-A 744 781) oder höheren Carboxylsäuren, deren Estern, Aldehyden, Phenolen oder Vitaminen (EP-A 771 041) zu behandeln. Nachteilig hierbei ist, daß der Schutz vor Oxidation nur indirekt erzielt wird, da die Antioxidantien erst gegenüber der oxidierten Kobalt(II)-Form im Sinne einer Reduktion wirksam werden. Nachteilig ist ferner, daß das Antioxidans im Laufe der Zeit verbraucht wird, der Oxidationsschutz also zeitlich beschränkt ist. Ferner besteht das Risiko, daß unerwünschte Abbauprodukte des Antioxidants in die Batterie 15 20 eingeschleppt werden.

Es wurde nun gefunden, daß die Kobalthydroxidschicht oxidationsstabil ausgebildet werden kann, wenn das beschichtete Nickelhydroxid mit schwachen anorganischen Sauerstoffsäuren oder deren Alkalosalzen behandelt wird. Dabei wird die Oberfläche 25 der beschichteten Teilchen mit Anionen der Säuren belegt. Geeignete Anionen sind ein oder mehrere Anionen aus der Gruppe Aluminat, Borat, Carbonat, Chromat, Manganat, Molybdat, Niobat, Phosphat, Silicat, Tantalat, Titanat, Vanadat und Wolframat, oder Oxalate.

30 Bevorzugt sind Borat, Phosphat, Carbonat und/oder Silicat. Insbesondere bevorzugt ist Carbonat.

„Oxidationsstabil“ im Sinne der Erfindung bedeutet, daß sich der Oxidationsgrad des Kobalthydroxids bei Lagerung an Luft und bei Umgebungstemperatur (bis 40°C) nicht verändert.

5 Als Alkali sind Li, Na, K und/oder Pseudoalkalien wie Ammonium geeignet. Bevorzugt erfolgt die Behandlung in wässriger Lösung der Alkalosalze, insbesondere des Natriumsalzes.

10 Eine weniger als monomolekulare Belegung der Co(OH)₂-Oberfläche ist ausreichend, um das mit der Co(OH)₂-Beschichtung versehene Nickelhydroxid oxidationsstabil auszurüsten.

15 Es wurde gefunden, daß eine derartige Oberflächenbelegung die Löslichkeit der Kobalt(II)hydroxidbeschichtung in dem alkalischen Elektrolyten der Batterie nicht beeinträchtigt, so daß der oben als "Verschweißung" bezeichnete Effekt der Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes hoher Leitfähigkeit auch ohne Zugabe eines weiteren Leitzusatzes ungehindert stattfinden kann. Hierdurch ist es möglich, die Gesamt-Einsatzmenge an Kobalt minimal zu halten.

20 Gegenstand der Erfindung ist ein mit einer oxidationsstabilen Kobalthydroxidschicht versehenes Nickelhydroxid, dessen pastellgrüne Farbe bei der Lagerung an atmosphärischer Luft zumindest über einen Zeitraum von 4 Wochen erhalten bleibt; vorzugsweise über einen Zeitraum von 6 Monaten.

25 Gegenstand der Erfindung ist auch ein mit einer oxidationsstabilen Kobalt-hydroxidschicht versehenes Nickelhydroxid, wobei sich der Gehalt an Kobalt in der 3-wertigen Oxidationsstufe auch nach mindestens 6-monatiger Lagerung an Luft (Umgebungstemperatur 10 bis 35°C) um weniger als 0,5 %, bezogen auf den Gesamtgehalt an Kobalt, erhöht.

Dabei wird die Oxidationsstufe des Kobalt vorzugsweise in an sich bekannter Weise durch jodometrische Titration bestimmt.

5 Gegenstand der Erfindung ist ferner mit einer Kobalthydroxid-Beschichtung versehenes Nickelhydroxid, das auf seiner Oberfläche eine höchstens monomolekulare Schicht von Anionen schwacher anorganischer Sauerstoff-Säuren aufweist. Vorzugsweise beträgt die Konzentration des Anions der schwachen Säure 5 bis 20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, mit Kobalthydroxid beschichteten Oberfläche.

10 Ganz besonders bevorzugt ist eine Oberflächenbelegung von 10 bis 18 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Bezogen auf die Menge der Kobalthydroxidbeschichtung beträgt die oberflächliche Anionenkonzentration vorzugsweise 10 bis 50 mMol pro Mol Kobalt(II)hydroxid.

15 Das erfindungsgemäße Nickelhydroxidpulver ist vorzugsweise frei von Antioxidantien oder deren organischen Abbauprodukten.

Fig. 1 erläutert die Erfindung im Vergleich zum Stand der Technik.

20 Die Kreise A stellen schematisch ein Nickelhydroxidteilchen dar, die graue Struktur B eine $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Beschichtung, der strichlierte Kreis C eine partielle Oxidation der $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Beschichtung und die dunkle Struktur D eine CoOOH -Beschichtung.

25 Fig. 1a) erläutert den Stand der Technik, nach dem ein mit nicht oxidationsstabilem $\text{Co}(\text{OH})_2$ beschichtetes Nickelhydroxid (I) durch den Kontakt zur Umgebungsluft oberflächlich partiell oxidiert wird (II). Hierdurch ist die Hydroxokomplex-Bildung im Elektrolyten (III) behindert. Dadurch kann sich auch nach Formierung nur ein partielles Leitfähigkeitsnetzwerk ausbilden (IV).

30 Fig. 1b) erläutert die Erzeugung einer CoOOH -Beschichtung durch Konversion der $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Beschichtung durch alkalische Oxidation bei erhöhter Temperatur (I). Die

Leitfähigkeit der Aktivmasse in der Batterie ist durch lose Punktkontakte bestimmt (IV).

5 Fig. 1c) zeigt das erfindungsgemäß mit einer oxidationsstabilen Co(OH)_2 -Beschichtung versehene Nickelhydroxid (I, II), das im Elektrolyten über hydroxokomplexe löslich bleibt (III) und daher bei der Formierung (erste Lade- und Entladezyklen) ein Co(OOH) -Netzwerk ausbildet.

10 Das erfindungsgemäß einzusetzende Nickelhydroxid kann auf beliebige Weise hergestellt werden.

15 Bekannte Verfahren zur Herstellung von Nickelhydroxid sind die chemische Fällung aus wäßrigen Nickel-Salzlösungen mittels Alkalilaugen, die elektrolytische Auflösung von Nickelanoden in einem wässrigen salzhaltigen Elektrolyten, die Druckoxidation von Nickelmetall-Pulver, die komplexierende Auflösung von Nickelpulver in einer Ammoniaklösung und anschließender Fällung durch Destillation sowie durch oxidierende Hydrolyse und anschließende Reduktion von Alkalinickelaten. Bevorzugt sind Verfahren der chemischen Fällung oder der elektrolytischen Auflösung von Nickelanoden. Bevorzugt wird ein sphärisches Nickelhydroxid 20 eingesetzt, das nach einem der bekannten Verfahren des Standes der Technik hergestellt ist.

25 Die nach einem der bekannten Verfahren hergestellten Nickelhydroxid-Basisteilchen werden zunächst in einem ersten Schritt in wässriger Suspension unter Zugabe von Kobalt(II)salzen und Alkalilauge und/oder Ammoniak unter geeigneten Bedingungen mit Kobalt(II)hydroxid beschichtet. Bevorzugte Bedingungen zur Erzielung einer gleichmäßigen Kobalt(II)hydroxid-Beschichtung sind: Prozeßführung conti, semi-batch oder batch; Verweilzeit 0,2 bis 12 h; Temperatur 0 bis 120°C, bevorzugt 30 bis 60°C und besonders bevorzugt 30 bis 40°C; Druck 0,1 bis 2,5 bar, bevorzugt 0,5 bis 30 1,2 bar; pH-Wert bei 25°C 8,5 bis 13, bevorzugt 9,5 bis 11,5 und besonders bevorzugt 10,2 bis 10,8; Feststoffkonzentration 10 bis 700 g/l, bevorzugt 100 bis 400 g/l;

NH₃-Gehalt 0 bis 15 g/l, bevorzugt 0 bis 10 g/l, besonders bevorzugt 2 bis 5 g/l; Alkali/Kobaltverhältnis 75 bis 150 %, bevorzugt 80 bis 95 % der Stöchiometrie; gegebenenfalls Filtration, Waschen mit Wasser und/oder verdünnter Alkalilauge, bevorzugt Natronlauge-Lösung mit einem pH-Wert von 11 bis 12. Die Beschichtung mit Kobalt(II)hydroxid kann ohne Schutzgas oder die Zugabe von Antioxidantien erfolgen.

Zur Stabilisierung der Kobalt(II)hydroxid-Beschichtung durch oberflächliche Inertisierung wird anschließend in einem zweiten Schritt die originäre Fällungssuspension

des Beschichtungsprozesses oder bevorzugt das bereits von der Mutterlauge abgetrennte, in Wasser resuspendierte mit Kobalt(II)hydroxid beschichtete Nickelhydroxid mit den weiter oben aufgeführten schwachen Säuren bzw. deren wässrigen Alkali- oder Alkalihydrogensalzen behandelt. Die Stabilisierungsbehandlung kann auch nach Filtration von der Mutterlauge der originären Fällungssuspension des Beschichtungsprozesses direkt durch Behandlung des ungewaschenen oder gewaschenen Filterkuchens erfolgen. Der Temperaturbereich der Stabilisierungsbehandlung liegt bei 0 bis 100°C, bevorzugt 20 bis 60°C und besonders bevorzugt 40 bis 50°C. Die Dauer der Behandlung kann 0,2 bis 12 Stunden betragen.

Als besonders vorteilhaft hat sich herausgestellt, die Stabilisierungsbehandlung durch Carbonatisierung der Oberfläche des mit Kobalt(II)hydroxid beschichteten Nickelhydroxids durchzuführen. Dabei erfolgt die Carbonatisierung vorzugsweise durch Zusatz von Alkalicarbonat- und/oder Alkalihydrogencarbonat-Lösungen bei Konzentrationen von 0,01 mol/l bis zum Löslichkeitsmaximum, bevorzugt 0,03 bis 1 mol/l, wobei die Menge an Alkalicarbonat- und/oder Alkalihydrogencarbonat-Lösung die 0,1- bis 10-fache Masse beträgt bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension, die das mit Kobalt(II)hydroxid beschichtete Nickelhydroxid enthält. Die Carbonatisierung läuft auch dann im Sinne der Erfindung ab, wenn die Carbonatisierung durch Zugabe von Kohlendioxid, z.B. Einleitung als Gas, erfolgt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, den noch feuchten Filterkuchen aus der Kobalthydroxidbeschichtung oder der anschließenden Waschung in Kohlendioxid oder Kohlendioxid-haltiger Luft bei CO₂-Partialdrücken von 0,01 bis 2 bar, vorzugsweise 0,01 bis 1 bar, zu behandeln. Die Behandlung kann gleichzeitig mit der Trocknung der Pulver erfolgen, beispielsweise in kontinuierlich betriebenen Sprühtrocknern oder Spin-Flash-Trocknern.

Das nach abgeschlossener Stabilisierungsbehandlung mit einer stabilisierten Kobalt(II)hydroxid-Schicht überzogene Nickelhydroxid kann vor dem abschließenden Trocknungsschritt optional auch noch gewaschen werden. Die Trocknung selbst muß nicht unter Luftausschluß (Vakuum oder Schutzgas) durchgeführt werden, sondern es kann kostensparend an Luft getrocknet werden. Als Trocknungsaggregate können alle üblichen Trocknertypen verwendet werden.

Obwohl pulverförmiges Nickelhydroxid erfindungsgemäß bevorzugt ist, ist die Erfindung nicht auf pulverförmiges Nickelhydroxid beschränkt. Erfindungsgemäß ist es in analoger Weise möglich, zunächst Nickelhydroxid auf einem Substrat, vorzugsweise einem Nickelnetz, Nickelfaservlies oder einer Nickelfolie, zu fällen, anschließend mit Kobalthydroxid zu beschichten und das beschichtete Substrat anschließend in die Behandlungslösung zu tauchen.

Bevorzugte Basis-Nickelhydroxide weisen mittlere Teilchengrößen (D50-Wert nach Mastersizer) von 0,5 bis 500 µm, besonders bevorzugt 2 bis 30 µm auf. Die spezifische Oberfläche kann vorteilhaft 2 bis 70 m²/g nach BET betragen.

Das Basis-Nickelhydroxid kann ferner eines oder mehrere der an sich bekannten Dotierelemente aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Strontium, Scandium, Yttrium, Lanthan, Lanthanoide, Titan, Zirkon, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Cadmium, Zink, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth in Mengen von insgesamt 0,2 bis 25 Gew.-% aufweisen. Bevorzugte Nickelhydroxide weisen Dotierungen mit 0,5 bis

5 Gew.-% Zink und 0,5 bis 5 Gew.-% Kobalt in einer Gesamtmenge von 3 bis 8 Gew.-% auf.

Die Kobalthydroxidbeschichtung kann ebenfalls in an sich bekannter Weise

5 Dotierungselemente aus der obengenannten Gruppe enthalten.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert:

Beispiel

5 In einen auf 37°C temperierten 17 Liter Rührreaktor werden parallel kontinuierlich 348,5 g/h einer CoCl_2 -Lösung (7,0 % Co), 297,5 g/h einer 10 %igen NaOH-Lösung, 180 ml/h einer 100 g/l NH_3 -Lösung und 3000 ml/h einer Ni(OH)_2 -Suspension (150 g/l mit Co und Zn dotiertes sphärisches Ni(OH)_2 , 80 g/l NaCl, 3,5 g/l Na_2SO_4) dosiert. Hierbei stellt sich im Gleichgewichtszustand ein pH-Wert (25°C) von 10,5
 10 und ein NH_3 -Gehalt (Kjeldahl) von ca. 3,5 g/l ein. Nach 24stündiger Vorlaufzeit wird der Reaktorablauf (ca. 3750 ml/h) für weitere 72 Stunden in 24 h-Intervallen gesammelt, chargenweise filtriert und mit jeweils 23 kg temperierter 0,2 g/l NaOH-Lösung (45°C) gewaschen. Der Filterrückstand wird dann mit 46 kg 1,0 mol/l Na_2CO_3 -Lösung (45°C) behandelt und abschließend mit 46 kg VE-Wasser (45°C)
 15 gewaschen. Die Trocknung erfolgt bei 50°C im Vakuum. Die Produktausbeute beträgt 11,7 kg pro 24 h-Charge.

20 Tabelle 1 gibt Analysenwerte des unbeschichteten Basis-Nickelhydroxids wieder. Tabelle 2 gibt Analysenwerte des mit Kobalthydroxid beschichteten Nickelhydroxid mit oxidationsstabilisierender Behandlung unmittelbar nach Herstellung und nach 6-monatiger Lagerung an Luft wieder.

Tabelle 1

Ni(OH) ₂ -Basismaterial, unbeschichtet							
Ni	Co _{ges.}	Co(III)	Zn	Cl	Na	SO ₄	C
(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
57,17	1,44	0,5	3,65	360	31	80	1100
KD	MS	KG	BET				
(g/cm ³)	D ₅₀ (μm)	(A)	(m ² /g)				
2,0	4,5	70	19,84				

Tabelle 2

Erfindungsgemäßes Ni(OH) ₂ -Basismaterial, beschichtet mit Co(OH) ₂ und CO ₃							
Ni	Co _{ges.}	Co(III)	Zn	Cl	Na	SO ₄	C
(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
52,92	6,44	0,7	3,36	420	35	140	1400
KD	MS	KG	BET		Co(III) nach 6 Monaten Lagerung an Luft		
(g/cm ³)	D ₅₀ (μm)	(A)	(m ² /g)		(%)		
2,0	5,11	70	17,42		0,7		

KD = Klopfdichte; MS = Teilchengröße bestimmt nach Mastersizer;

KG = Röntgenanalytisch bestimmte Kristallitgröße;

5 BET = spezifische Oberfläche nach BET, %-Werte = Gew.-%.

Das gemäß dem Beispiel hergestellte erfundungsgemäß beschichtete Nickelhydroxid-Material wird nach 6-monatiger Lagerung an Luft im Halbzellentest ohne jegliche Zugabe eines Leitzusatzes bei der Elektrodenherstellung vermessen und erreicht ab dem 3. (Lade- und Entlade-) Zyklus, 99 % der Ni-Ausnutzung bezogen 10 auf den Einelektronenschritt.

Dabei wird eine klassische Dreielektrodenanordnung gewählt, die aus einer Hg/HgO-Referenzelektrode, einer Nickelblech-Gegenelektrode und der die Nickelhydroxid-Aktivmasse enthaltenden Arbeitselektrode besteht. Die elektrochemische Messung 15 erfolgt galvanostatisch, d.h. es wird ein konstanter Lade- bzw. Entladestrom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode vorgegeben. Gemessen wird das Potential der Arbeitselektrode gegen das Potential der Referenzelektrode. Die Zyklisierung erfolgt durch 15-stündiges Laden mit I₁₀ (I₁₀ bezeichnet den Ladestrom, der in 10 Stunden 100 % der theoretischen Ladekapazität liefert) und Entladen mit I₁₀ bis 20 0 V vs Hg/HgO. Als Elektrolyt wird eine wässrige Kalilauge-Lösung verwendet. Zur

Präparation der Arbeitselektrode wird das erfindungsgemäße Nickelhydroxid-Material als Schaumelektrode präpariert und anschließend vermessen.

Patentansprüche

1. Nickelhydroxid enthaltend eine oxidationsstabile Kobalt(II)hydroxid-Beschichtung, deren pastellgrüne Farbe sich bei Lagerung an atmosphärischer

5 Luft über 4 Wochen nicht verändert.

2. Nickelhydroxid enthaltend eine oxidationsstabile Kobalthydroxid-Beschichtung, wobei sich der Gehalt an Kobalt in der 3-wertigen Oxidationsstufe bezogen auf den gesamt-Kobaltgehalt nach mindestens 4-wöchiger Lagerung

10 an Luft um weniger als 0,5 % erhöht.

3. Nickelhydroxid mit oxidationsstabiler Kobalthydroxidbeschichtung, wobei die Beschichtung 1 bis 200 mMol eines oder mehrerer Anionen schwacher anorganischer Sauerstoffsäuren pro Mol Kobalt(II)hydroxid aufweist.

15 4. Nickelhydroxid nach einem der Anspruch 3, wobei das Anion CO_3 ist.

5. Nickelhydroxid nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in Form vom Pulver mit einer mittleren Teilchengröße (D50-Wert nach Mastersizer) von 0,5 bis

20 500 μm .

6. Nickelhydroxid nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in Form der Beschichtung eines Substrates.

25 7. Nickelhydroxid nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend ein oder mehrere der Dotierungselemente aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Sc, Y, La, Lanthanoide, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, P, As, Sb, Bi in Mengen von insgesamt 0,2 bis 25 Gew.-%.

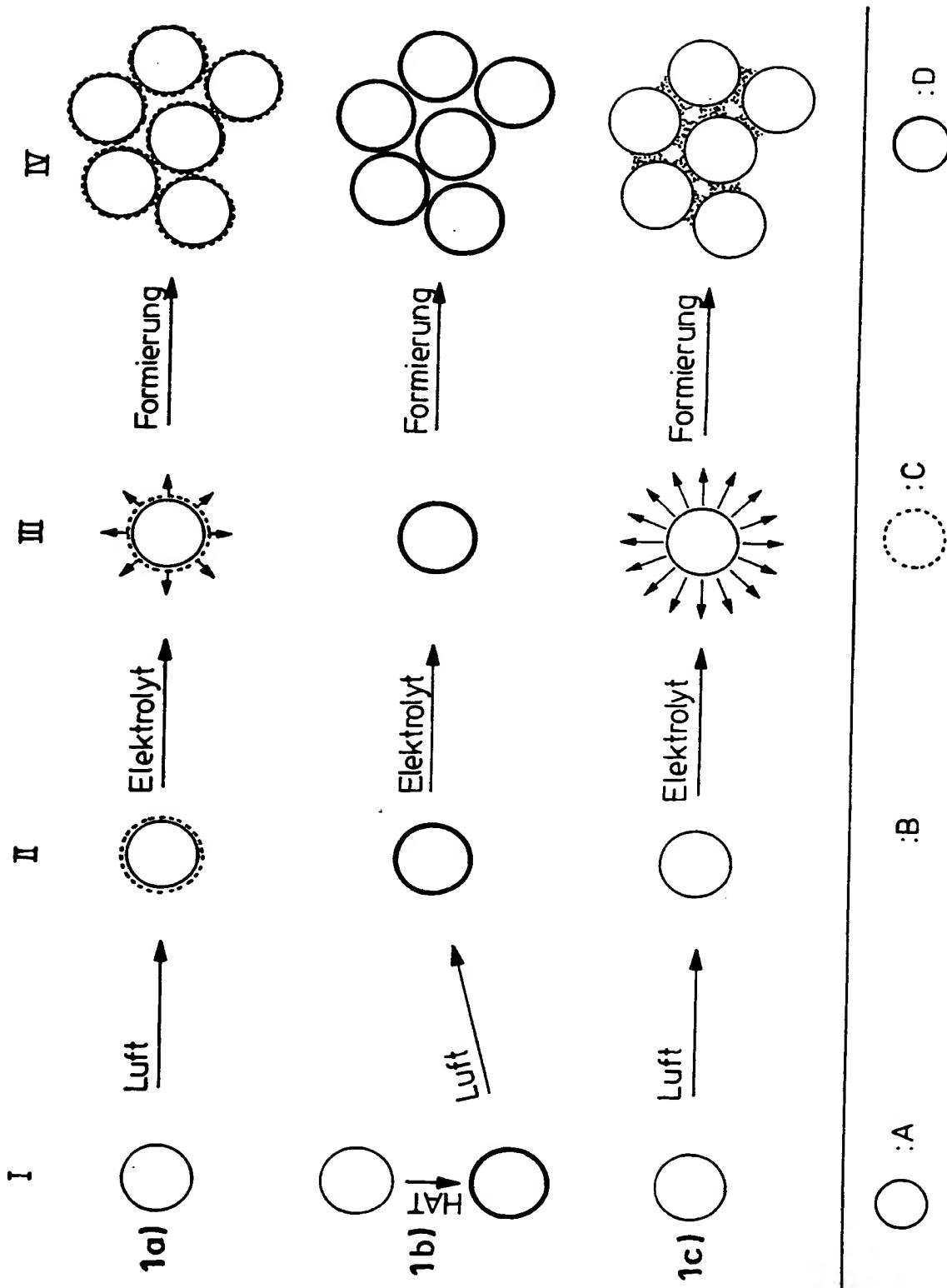
30 8. Nickelhydroxid nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend Wassermoleküle auf Zwischengitterplätzen in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%.

9. Verfahren nach zur Herstellung von Nickelhydroxid nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls dotiertes, mit einer Kobalthydroxidbeschichtung versehenes Nickelhydroxid mit einer schwachen anorganischen Sauerstoffsäure aus der Gruppe Aluminat, Borat, Carbonat, Chromat, Manganat, Molybdat, Niobat, Phosphat, Silicat, Tantalat, Vanadat und Wolframat oder Oxalat oder deren Alkalosalzen behandelt wird.
5
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung in einer wäßrigen Lösung von Alkali- und/oder Alkalihydrogencarbonat durchgeführt wird.
10
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierungsbehandlung in der originären Fällungssuspension des Beschichtungsprozesses oder nach vorheriger Abtrennung von der Mutterlauge der originären Fällungssuspension und anschließende Resuspendierung in Wasser erfolgt.
15
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierungsbehandlung nach Filtration von der Mutterlauge der originären Fällungssuspension des Beschichtungsprozesses direkt durch Behandlung des ungewaschenen oder gewaschenen Filterkuchens erfolgt.
20
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierungsbehandlung durch Carbonatisierung der Oberfläche des mit Kobalt(II)hydroxid beschichteten Nickelhydroxids erfolgt.
25
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonatisierung durch Zusatz von Alkalicarbonat- und/oder Alkalihydrogencarbonat-Lösungen bei Konzentrationen von 0,01 mol/l bis zum Löslichkeitsmaximum, bevorzugt 0,03 – 0,1 mol/l erfolgt.
30

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Alkalcarbonat- und/oder Alkalihydrogencarbonat-Lösung die 0,1-10fache Masse, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension, enthaltend das mit Kobalt(II)hydroxid beschichtete Nickelhydroxid, beträgt.
- 5
16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonatisierung durch Zugabe von Kohlendioxid erfolgt.
- 10 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierungsbehandlung bei einer Temperatur von 0-100°C, bevorzugt von 20-60°C und besonders bevorzugt von 40-50°C, erfolgt.
- 15 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das mit stabilisiertem Kobalt(II)hydroxid beschichtete Nickelhydroxid vor dem abschließenden Trocknungsschritt gewaschen wird.
- 20 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung des mit stabilisiertem Kobalt(II)hydroxid beschichteten Nickelhydroxids ohne Luftausschluß erfolgt.
- 25 20. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonatisierung durch Behandlung des feuchten Filterkuchens, enthaltend das mit Kobalt(II)hydroxid beschichtete Nickelhydroxid, in Kohlendioxid oder kohlendioxidhaltiger Luft bei CO₂-Partialdrücken von 0,01 bis 2 bar, bevorzugt 0,01 bis 0,1 bar, erfolgt, vorzugsweise bei gleichzeitiger Trocknung in kontinuierlich betriebenen Sprühtrocknern oder Spin-Flash-Trocknern.
21. Verwendung des mit stabilisiertem Kobalt(II)hydroxid beschichteten dotierten oder undotierten Nickelhydroxids gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 20, als Elektrodenmaterial in Sekundärbatterien.



- 1 / 1 -

Fig. 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWORLD ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : H01M 4/32, 4/52	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/52988
(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)		
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01667		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 2000 (28.02.00)		
(30) Prioritätsdaten: 199 10 461.1 10. März 1999 (10.03.99) DE		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): H.C. STARCK GMBH & CO. KG [DE/DE]; Im Schlecke 78-91, D-38642 Goslar (DE).		
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STOLLER, Viktor [DE/DE]; Am Wildpark 17, D-38667 Bad Harzburg (DE). ERB, Michael [DE/DE]; Gittertor 55, D-38259 Salzgitter (DE). OLBRICH, Armin [DE/DE]; Alte Dorfstrasse 20, D-38723 Seesen (DE). MEESE-MARKTSCHEFFEL, Juliane [DE/DE]; Nussanger 8, D-38640 Goslar (DE).		Mit internationalem Recherchenbericht.
(74) Anwalt: DROPE, Rüdiger, Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 16. November 2000 (16.11.00)

(54) Title: NICKEL HYDROXIDE COATED WITH COBALTOUS HYDROXIDE**(54) Bezeichnung: MIT KOBALTHYDROXID BESCHICHTETES NICKELHYDROXID****(57) Abstract**

The invention relates to a nickel hydroxide that is coated with an oxidation-stable cobaltous hydroxide coating for use in rechargeable batteries. The oxidation stability is brought about by doping the surface of the cobaltous hydroxide layer with anions of weak inorganic oxo-acids.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein mit einer oxidationsstabilen Kobalthydroxidbeschichtung versehenes Nickelhydroxid für wieder aufladbare Batterien beschrieben. Die Oxidationsstabilität wird durch oberflächliche Belegung der Kobalthydroxidschicht mit Anionen schwacher anorganischer Sauerstoffsäuren erzielt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/EP 00/01667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M4/32 H01M4/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01M C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US;</p> <p>WATADA, SHOJI ET AL: "Nickel hydroxide cathode active mass having cobalt compound coatings for alkaline storage batteries, their preparation, and same battery cathodes" retrieved from STN Database accession no. 128:156625 CA XP002145313 abstract -& JP 10 021901 A (YUASA BATTERY CO., LTD., JAPAN; TANAKA KAGAKU KENKYUSHO K. K.) 23 January 1998 (1998-01-23)</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-4, 6, 7, 21

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2000

Date of mailing of the international search report

31/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Riba Vilanova, M

INT'L NATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.

PCT/EP 00/01667

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 853 346 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 15 July 1998 (1998-07-15) page 3, line 1 - line 43 claims	1-4,6,7, 21
X	GB 2 060 241 A (LUCAS INDUSTRIES LTD) 29 April 1981 (1981-04-29) page 2, line 55 -page 3, line 7 claims	1-4,6,7, 9-14,18, 19,21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 08, 29 August 1997 (1997-08-29) -& JP 09 102307 A (TOSHIBA BATTERY CO LTD), 15 April 1997 (1997-04-15) abstract	1-3,6,7, 21
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HIRUMA, MASAYOSHI ET AL: "Electrode, alkaline secondary battery with high storage stability, and manufacture of the alkaline secondary battery" retrieved from STN Database accession no. 131:33893 CA XP002145314 abstract -& JP 11 162469 A (TOSHIBA BATTERY CO., LTD., JAPAN) 18 June 1999 (1999-06-18)	
A	DE 196 19 235 A (STARCK H C GMBH CO KG) 28 November 1996 (1996-11-28) page 4, line 56 - line 62 claims	1-21
A	US 5 523 182 A (CORRIGAN DENNIS A ET AL) 4 June 1996 (1996-06-04) claims	1-6,21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. application No
PCT/EP 00/01667

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 10021901 A	23-01-1998	NONE		
EP 0853346 A	15-07-1998	JP 10261412 A		29-09-1998
GB 2060241 A	29-04-1981	AU 537722 B		12-07-1984
		AU 6285280 A		09-04-1981
		BR 8006350 A		14-04-1981
		DE 3068808 D		06-09-1984
		EP 0028072 A		06-05-1981
		JP 56059460 A		22-05-1981
		JP 63008584 B		23-02-1988
		US 4364422 A		21-12-1982
JP 09102307 A	15-04-1997	NONE		
JP 11162469 A	18-06-1999	NONE		
DE 19619235 A	28-11-1996	AU 713857 B		09-12-1999
		AU 5895896 A		11-12-1996
		CA 2221825 A		28-11-1996
		CN 1190947 A		19-08-1998
		WO 9637436 A		28-11-1996
		EP 0828690 A		18-03-1998
		JP 11505798 T		25-05-1999
		NO 975414 A		19-01-1998
		ZA 9604184 A		04-12-1996
US 5523182 A	04-06-1996	US 5569563 A		29-10-1996
		US 5567549 A		22-10-1996
		US 5348822 A		20-09-1994
		US 5344728 A		06-09-1994
		AU 4196296 A		31-05-1996
		EP 0788666 A		13-08-1997
		JP 10509552 T		14-09-1998
		WO 9614666 A		17-05-1996
		US 5861225 A		19-01-1999
		AU 3546495 A		09-04-1996
		CA 2199030 A		28-03-1996
		EP 0784873 A		23-07-1997
		WO 9609657 A		28-03-1996
		AU 6218494 A		26-09-1994
		CA 2157484 A		15-09-1994
		DE 69413806 D		12-11-1998
		DE 69413806 T		08-04-1999
		DE 688470 T		12-09-1996
		EP 0688470 A		27-12-1995
		WO 9419939 A		15-09-1994
		AU 5601394 A		08-06-1994
		CA 2146370 A,C		26-05-1994
		DE 69324700 D		02-06-1999
		DE 69324700 T		14-10-1999
		EP 0667982 A		23-08-1995
		WO 9411910 A		26-05-1994
		US 5637423 A		10-06-1997
		US 5948564 A		07-09-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte Aktenzeichen
PCT/EP 00/01667A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M4/32 H01M4/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M C01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; WATADA, SHOJI ET AL: "Nickel hydroxide cathode active mass having cobalt compound coatings for alkaline storage batteries, their preparation, and same battery cathodes" retrieved from STN Database accession no. 128:156625 CA XP002145313 Zusammenfassung -& JP 10 021901 A (YUASA BATTERY CO., LTD., JAPAN; TANAKA KAGAKU KENKYUSHO K. K.) 23. Januar 1998 (1998-01-23)</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-4, 6, 7, 21

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsendatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussicht oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18. August 2000

31/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Riba Vilanova, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 853 346 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 15. Juli 1998 (1998-07-15) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 43 Ansprüche ---	1-4,6,7, 21
X	GB 2 060 241 A (LUCAS INDUSTRIES LTD) 29. April 1981 (1981-04-29) Seite 2, Zeile 55 -Seite 3, Zeile 7 Ansprüche ---	1-4,6,7, 9-14,18, 19,21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 08, 29. August 1997 (1997-08-29) -& JP 09 102307 A (TOSHIBA BATTERY CO LTD), 15. April 1997 (1997-04-15) Zusammenfassung ---	1-3,6,7, 21
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HIRUMA, MASAYOSHI ET AL: "Electrode, alkaline secondary battery with high storage stability, and manufacture of the alkaline secondary battery" retrieved from STN Database accession no. 131:33893 CA XP002145314 Zusammenfassung -& JP 11 162469 A (TOSHIBA BATTERY CO., LTD., JAPAN) 18. Juni 1999 (1999-06-18) ---	
A	DE 196 19 235 A (STARCK H C GMBH CO KG) 28. November 1996 (1996-11-28) Seite 4, Zeile 56 - Zeile 62 Ansprüche ---	1-21
A	US 5 523 182 A (CORRIGAN DENNIS A ET AL) 4. Juni 1996 (1996-06-04) Ansprüche ---	1-6,21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Int: Aktenzeichen
 PCT/EP 00/01667

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
JP 10021901 A	23-01-1998	KEINE			
EP 0853346 A	15-07-1998	JP	10261412 A		29-09-1998
GB 2060241 A	29-04-1981	AU	537722 B		12-07-1984
		AU	6285280 A		09-04-1981
		BR	8006350 A		14-04-1981
		DE	3068808 D		06-09-1984
		EP	0028072 A		06-05-1981
		JP	56059460 A		22-05-1981
		JP	63008584 B		23-02-1988
		US	4364422 A		21-12-1982
JP 09102307 A	15-04-1997	KEINE			
JP 11162469 A	18-06-1999	KEINE			
DE 19619235 A	28-11-1996	AU	713857 B		09-12-1999
		AU	5895896 A		11-12-1996
		CA	2221825 A		28-11-1996
		CN	1190947 A		19-08-1998
		WO	9637436 A		28-11-1996
		EP	0828690 A		18-03-1998
		JP	11505798 T		25-05-1999
		NO	975414 A		19-01-1998
		ZA	9604184 A		04-12-1996
US 5523182 A	04-06-1996	US	5569563 A		29-10-1996
		US	5567549 A		22-10-1996
		US	5348822 A		20-09-1994
		US	5344728 A		06-09-1994
		AU	4196296 A		31-05-1996
		EP	0788666 A		13-08-1997
		JP	10509552 T		14-09-1998
		WO	9614666 A		17-05-1996
		US	5861225 A		19-01-1999
		AU	3546495 A		09-04-1996
		CA	2199030 A		28-03-1996
		EP	0784873 A		23-07-1997
		WO	9609657 A		28-03-1996
		AU	6218494 A		26-09-1994
		CA	2157484 A		15-09-1994
		DE	69413806 D		12-11-1998
		DE	69413806 T		08-04-1999
		DE	688470 T		12-09-1996
		EP	0688470 A		27-12-1995
		WO	9419939 A		15-09-1994
		AU	5601394 A		08-06-1994
		CA	2146370 A, C		26-05-1994
		DE	69324700 D		02-06-1999
		DE	69324700 T		14-10-1999
		EP	0667982 A		23-08-1995
		WO	9411910 A		26-05-1994
		US	5637423 A		10-06-1997
		US	5948564 A		07-09-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)